



金属离子对纤维素碱性降解影响的初步研究

丁文慧, 李 群

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以纤维素二糖、微晶纤维素及脱脂棉作为纤维素模型物, 分别考察 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对纤维素碱性降解性能的影响. 结果表明: 金属离子的种类、用量及反应时间均会影响纤维素的碱性降解. K^+ 对纤维素碱性降解有促进作用, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 则会抑制纤维素碱性降解反应; 并且随着金属离子用量的增加及反应时间的延长, K^+ 的促进作用及 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的抑制作用愈加明显.

关键词: 金属离子; 纤维素; 碱性降解

中图分类号: TS71⁺¹ **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2011)01-0027-04

Elementary Study on the Effect of Metal Ions on the Alkaline Degradation of Cellulose

DING Wen-hui, LI Qun

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: With cellobiose, microcrystal cellulose (MCC) and absorbent cotton cellulose as model materials of cellulose, the effect of K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} on the cellulose alkaline degradation in different conditions was studied. The results showed that the types, dosages and reaction time of metal ions had a great effect on the alkaline degradation of cellulose. K^+ promoted cellulose alkaline degradation while Mg^{2+} and Ca^{2+} inhibited the alkaline degradation of cellulose. With the increase of the dosage of metal ions and the prolonging of reaction time, the promotion function of K^+ and the inhibition effects of Mg^{2+} and Ca^{2+} on the alkaline degradation of cellulose became more significant.

Keywords: metal ions; cellulose; alkaline degradation

纤维素是自然界广泛存在的可更新的天然资源, 全球每年可生产数亿吨纤维素. 纤维素来源广泛, 可循环更新, 本身不存在环境污染问题, 因此, 纤维素的开发利用正受到越来越多的关注与重视^[1].

纤维素能发生多种反应, 其中纤维素的降解反应在各种环境条件下都可进行. 纤维素降解类型主要有水解、氧化降解、碱性降解、热降解和机械降解. 对于纤维制品生产工业来说, 纤维素进行适当的降解是有益的, 如碱纤维素老化时发生的降解有助于控制相关产品的最终性质. 在制浆造纸工业中, 为使浆料获得较高的得率, 同时不影响纤维的多种物理性能, 纤维素的降解需控制在最低限度. 无论是植物纤维原

料中原有的金属离子, 还是在制浆过程中以碱或盐的形式加入的金属离子, 都可能对纤维素的降解反应性能产生影响. 制浆造纸过程中金属离子的主要来源为: 纤维原料本身、生产废水、生产设备的腐蚀、生产过程中化学品的添加等.

纤维素酸性水解^[2]、纤维素酶降解、纤维素热裂解^[3]以及金属离子对纤维素热裂解反应的影响已有较多报道^[4]. 纤维素碱性降解反应是纤维素化学性质的一个主要方面, 影响其反应性能的因素有许多, 部分制浆造纸过程处于碱性环境中, 在制浆造纸生产过程中, 金属离子不可避免地参与反应, 本实验以纤维素二糖、微晶纤维素 (MCC) 及脱脂棉作为纤维素模

收稿日期: 2010-08-29; 修回日期: 2010-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20676101)

作者简介: 丁文慧(1985—), 女, 湖北咸宁人, 硕士研究生; 通信作者: 李 群, 教授, liqun@tust.edu.cn.

型物,初步研究了常见金属离子 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对纤维素碱性降解反应性能的影响。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

KCl、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $CaCl_2$, 分析纯, 天津北方天医化学试剂厂; 纤维素二糖, 分析纯, 上海蓝季科技发展有限公司; 微晶纤维素, 生化试剂, 成都科龙化工试剂厂; 脱脂棉, 医用, 河南焦作联盟卫生材料有限公司; 铜乙二胺溶液, 实验室自制。

NJKR-10 型空气浴蒸煮器, 泰兴市新创环境工程有限公司; HH-4 型恒温水浴锅, 天津华北实验仪器有限公司; SBA-40C 型生物传感分析仪, 山东省科学院生物研究所; 501 型毛细管黏度计, 上海实验仪器厂; 501 型超级恒温器, 上海实验仪器厂; SHB-III 型循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司; DL102 型电热鼓风干燥箱, 天津实验仪器厂。

1.2 实验方法

用去离子水将上述金属盐配制成不同浓度的溶液, 向纤维素二糖、微晶纤维素和脱脂棉中添加所需用量金属盐溶液。碱性环境由氢氧化钠溶液提供。反应均在水浴锅中进行。

1.2.1 纤维素二糖碱性降解反应

纤维素二糖由两个葡萄糖基构成, 纤维素二糖在碱性溶液中发生反应时, 其中糖苷键断裂生成两分子 $D-(+)$ -葡萄糖。因此, 采用以下方法对纤维素二糖碱性降解反应情况进行测定。间隔不同时间进行取样, 用生物传感分析仪测量反应液中葡萄糖质量浓度, 每次进样量为 $25 \mu L$, 进样后 20 s 可测出样品中葡萄糖质量浓度, 根据葡萄糖质量浓度的变化表征纤维素二糖的降解情况。反应条件: 反应温度 $90^\circ C$, pH 8.5, 每种金属离子的用量 2.5 mL (浓度 0.1 mol/L), 纤维素二糖用量 50 mL (质量浓度 1 g/L)。

1.2.2 棉纤维碱性降解反应

在空气浴蒸煮器中进行棉纤维碱性降解实验, 反应条件: 反应温度 $160^\circ C$, 液比(绝干原料与蒸煮液质量比) $1:40$, 反应时间 3 h, NaOH 用量为棉纤维(以固体计)质量的 20%, 各种金属离子加入量为棉纤维(以固体计)质量的 0.5%。反应后剩余棉纤维 $105^\circ C$ 充分干燥至质量恒定, 纤维素降解伴随着纤维素平均聚合度的降低, 降解过程中除葡萄糖外还有其他多种降解产物生成, 因而直接检测纤维素平均聚合度的变化可以比较直观地表示纤维素降解程度。本

实验根据 GB/T 1548—2004《纸浆·黏度的测定》测定溶液黏度, 进而计算纤维素平均聚合度。

1.2.3 微晶纤维素碱性降解反应

微晶纤维素聚合度较低, 其降解产物也较多。另外, 微晶纤维素降解反应后剩余部分仍以固体形式存在。因此, 在本实验中, 微晶纤维素碱性降解反应的程度通过以下方法来考察。微晶纤维素充分干燥至质量恒定, 然后将其与一定比例的金属离子溶液混合, 使反应体系均匀反应。将反应后剩余模型化合物过滤并冲洗液为中性。将过滤后的反应物移置于 $105^\circ C$ 烘箱中干燥至质量恒定。以微晶纤维素的质量减少衡量反应的程度。反应条件: 温度为 $90^\circ C$, 微晶纤维素加入量为 0.5000 g , 每种金属离子加入量分别为微晶纤维质量(以固体计)的 3%、6%、9%, NaOH 用量为微晶纤维(以固体计)的 20%, 反应溶液总体积为 50 mL。

2 结果与讨论

2.1 金属离子对纤维素二糖碱性降解反应的影响

纤维素二糖是纤维素的基本结构单元, 以纤维素二糖作为纤维素模型物初步研究了金属离子对纤维素碱性降解反应的影响, 结果如图 1 所示。

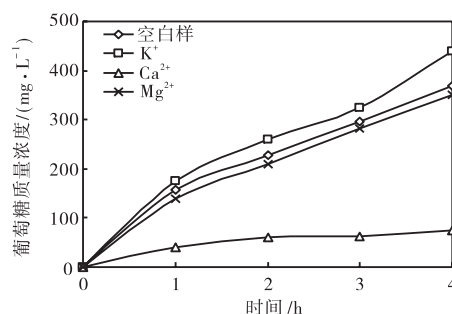


图1 金属离子对纤维素二糖碱性降解反应的影响

Fig.1 Effects of metal ions on the alkaline degradation of cellobiose

纤维素二糖是纤维素的基本结构单元, 由两个葡萄糖基构成, 纤维素二糖在碱性溶液中发生反应时, 糖苷键断裂生成两分子 $D-(+)$ -葡萄糖的过程是其中的一种反应。取样注入由固定化葡萄糖氧化酶与过氧化氢电极构成酶电极葡萄糖生物传感分析仪, 进样 20 s 后可测出样品中葡萄糖质量浓度^[5]。从图 1 各反应条件下反应液中葡萄糖的质量浓度变化可以看出, 在各金属离子加入量、温度以及时间相同的条件下, 不同金属离子对纤维素二糖碱性降解速率与降解程

度均不相同. 加入 K^+ 的反应体系中, 纤维素二糖降解速率较空白样快, 降解量较空白多. 而加入 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的反应体系中, 纤维素二糖降解速率较空白样慢, 降解量较空白少; 尤其是在 Ca^{2+} 反应体系中, 随着反应时间的增加, 纤维素二糖碱性降解速率与降解量远小于加入其他金属离子的体系. 反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应体系 pH 8.5、反应时间为 4 h 时, 空白样纤维素二糖反应液中葡萄糖质量浓度为 369 mg/L , 加入 K^+ 和 Mg^{2+} 的纤维素二糖反应液中葡萄糖质量浓度分别为 440 mg/L 和 350 mg/L ; 而加入 Ca^{2+} 的纤维素二糖反应液中葡萄糖质量浓度仅为 75 mg/L .

2.2 金属离子对棉纤维素碱性降解反应的影响

金属离子对棉纤维碱性降解平均聚合度的影响如图 2 所示. 纤维素碱性水解使纤维素的配糖键断裂, 产生新的还原性末端基, 聚合度下降. 从图 2 可以看出: 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h, 未加金属离子的空白样纤维素的平均聚合度从反应前的 2791 下降到 1369, 而加入 K^+ 的反应样纤维素的平均聚合度下降到 1231, 加入 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的反应样中纤维素反应后平均聚合度由 2791 分别降至 1413 和 1479. K^+ 的加入促进了纤维素配糖键断裂, 从而使纤维素平均聚合度下降. Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 对纤维素配糖键断裂可能起到了抑制作用.

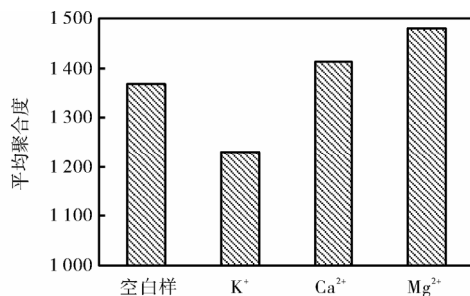


图2 金属离子对棉纤维素碱性降解平均聚合度的影响
Fig.2 Effects of metal ions on the alkaline degradation of the average degree of absorbent cotton cellulose

2.3 金属离子对微晶纤维素碱性降解的影响

微晶纤维素是天然纤维素经稀酸水解至极限聚合度 (LOOP) 的可自由流动的极细微的短棒状或粉末状多孔颗粒. 由于具有较低聚合度和较大的比表面积等特殊性质, 微晶纤维素被广泛应用于医药、食品、化妆品以及轻化工行业^[6].

2.3.1 K^+ 对微晶纤维素碱性降解反应的影响

K^+ 对微晶纤维碱性降解性能的影响如图 3 所示. 由图 3 可知: 在 K^+ 用量分别为 0%、3%、6%和 9%的情况下, 随着反应时间的增加, 微晶纤维素降解量

都逐渐增大. 在反应时间相同的情况下, K^+ 加入量越大, 微晶纤维素降解量越多, 这说明 K^+ 可以促进微晶纤维素的碱性降解, 且 K^+ 用量的增多, 微晶纤维素的降解量越多. 在加入 0%、3%、6%、9%的 K^+ 的反应体系中, 随着反应时间从 1 h 增加到 4 h, 微晶纤维素降解量分别从 0.1093 、 0.1058 、 0.1069 、 0.1075 g 升高到 0.1724 、 0.1774 、 0.1883 、 0.1967 g .

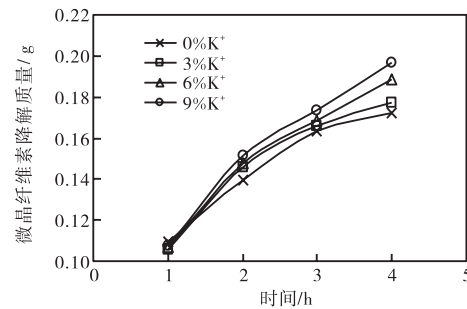


图3 K^+ 对微晶纤维素碱性降解性能的影响
Fig.3 Effect of K^+ on the alkaline degradation of MCC

2.3.2 Mg^{2+} 对微晶纤维素碱性降解反应的影响

Mg^{2+} 对微晶纤维碱性降解性能的影响如图 4 所示. 由图 4 可知: 在 Mg^{2+} 用量分别为 0%、3%、6%和 9%的情况下, 随着反应时间的增加, 微晶纤维素降解量都逐渐增大. 在反应时间相同的情况下, Mg^{2+} 的加入量越大, 微晶纤维素降解量越少, 这说明 Mg^{2+} 可以抑制微晶纤维素的碱性降解, Mg^{2+} 用量越多, 微晶纤维素的降解量就越少. 在加入 0%、3%、6%、9%的 Mg^{2+} 的反应体系中, 反应时间从 1 h 增加到 4 h, 微晶纤维素降解量分别从 0.1093 、 0.0938 、 0.0902 、 0.0883 g 升高到 0.1724 、 0.1683 、 0.1631 、 0.1574 g .

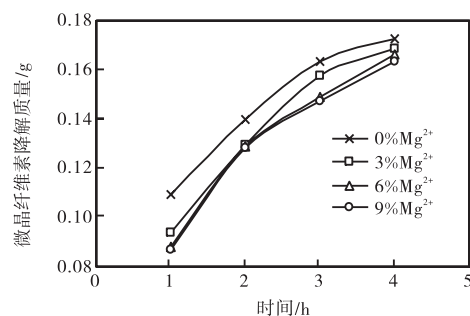


图4 Mg^{2+} 对微晶纤维素碱性降解反应的影响
Fig.4 Effect of Mg^{2+} on the alkaline degradation of MCC

2.3.3 Ca^{2+} 对微晶纤维素碱性降解反应的影响

Ca^{2+} 对微晶纤维碱性降解性能的影响如图 5 所示. 由图 5 可知: 在 Ca^{2+} 用量分别为微晶纤维素质量的 0%、3%、6%和 9%的情况下, 随着反应时间的增加, 微晶纤维素降解量都逐渐增大. 在反应时间相同的

情况下, Ca^{2+} 的加入量越大, 微晶纤维素降解量越少, 这说明 Ca^{2+} 可以抑制微晶纤维素的碱性降解, Ca^{2+} 用量越多, 微晶纤维素的降解量就越少. 在加入 0%、3%、6%、9% 的 Ca^{2+} 的反应体系中, 随着反应时间从 1 h 增加到 4 h, 微晶纤维素降解量分别从 0.109 3、0.099 0、0.081 3、0.063 4 g 升高到 0.172 4、0.148 7、0.141 2、0.140 6 g.

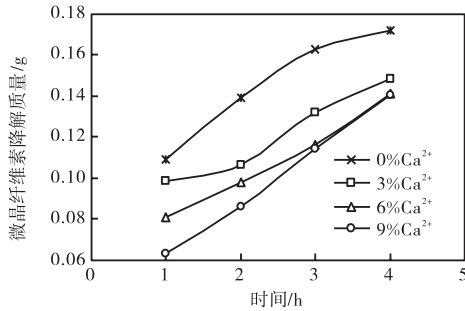


图5 Ca^{2+} 对微晶纤维素碱性降解反应的影响
Fig.5 Effect of Ca^{2+} on the alkaline degradation of MCC

3 结 论

金属离子的种类、用量以及反应时间均会影响纤

维素的碱性降解. K^+ 对纤维素碱性降解反应有促进作用, 随着 K^+ 用量的增加, 它对纤维素碱性降解反应的促进作用愈加明显. Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 对纤维素碱性降解反应有抑制作用, 随着 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 用量的增加, 它们对纤维素碱性降解反应的抑制作用愈加明显.

参考文献:

[1] 胡学超, 宋丽贞. 二十一世纪的宠儿: 纤维素纤维[J]. 纺织学报, 1998, 19(1): 62-63.
 [2] 申曙光, 韩勇, 陈春晓. 亚铁离子催化棉纤维常压两段酸水解研究[J]. 可再生能源, 2010, 28(2): 33-37.
 [3] 李金花, 程远征, 张洪林. 纤维素降解过程中金属离子作用的研究[J]. 临沂师范学院学报, 2005, 27(3): 30-32.
 [4] 廖艳芬, 王树荣, 骆仲泱, 等. 纤维素快速热裂解试验研究及分析[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2003, 37(5): 582-587.
 [5] 赵晓华, 孟庆军, 毕春元, 等. 葡萄糖生物传感器研究进展[J]. 山东科学, 2009, 22(2): 34-38.
 [6] 何耀良, 廖小新, 黄科林, 等. 微晶纤维素的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(1): 12-16.

(上接第9页)

lysine overproduction[J]. Biotechnol and Bioeng, 1993, 41: 633-646.
 [7] 徐庆阳, 冯志彬, 孙玉华, 等. 溶氧对 L-苏氨酸发酵的影响[J]. 微生物学通报, 2007, 34(2): 312-314.
 [8] Okino S, Suda M, Fujikura K, et al. Production of D-lactic acid by *Corynebacterium glutamicum* under oxygen deprivation[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2008, 78(3): 449-454.
 [9] 陈宁, 刘辉. 柠檬酸钠对 L-亮氨酸发酵代谢流分布的影响[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(3): 478-482.
 [10] Ruklisha M, Paegle L, Denina I. L-Valine biosynthesis during batch and fed-batch cultivations of *Corynebacterium glutamicum*: Relationship between changes in bacterial growth rate and intracellular metabolism[J]. Process Biochemistry, 2007, 42(4): 634-640.